(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号

特期2003-203504

(P2003-203504A)

(43)公開日 平成15年7月18日(2003.7.18)

(51) Int.Cl.7		識別記号	F I	テーマコード(参考)
F 2 1 S	2/00		C 0 9 K 11/64	CQD 4H001
C 0 9 K	11/64	CQD	H 0 1 L 33/00	C 5F041
F 2 1 S	8/04			L
H01L	33/00			N
			T3 O 1 37 101, 00	

F 2 1 Y 101:02

審査請求 未請求 請求項の数13 OL (全 7 頁) 最終頁に続く

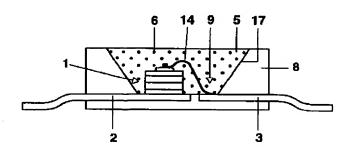
特願2002-273458(P2002-273458)	(71)出顧人	390009472
		パテントートロイハントーゲゼルシヤフト
平成14年9月19日(2002.9.19)		フユール エレクトリツシエ グリユー
,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,		ラムペン ミツト ペシユレンクテル ハ
10140710		
10146719. 2		フツング
平成13年9月20日(2001.9.20)		ドイツ連邦共和国 ミユンヘン ヘラブル
ドイツ (DE)		ンネル ストラーセ 1
	(72)発明者	アンドリース エレンス
		オランダ国 デン ハーグ マリオッテス
		トラート 77
	(74)代理人	100061815
		弁理士 矢野 敏雄 (外4名)
		最終頁に続く
	平成14年9月19日(2002.9.19) 10146719.2 平成13年9月20日(2001.9.20)	平成14年9月19日(2002.9.19) 10146719.2 平成13年9月20日(2001.9.20) ドイツ(DE)

(54) 【発明の名称】 光源として少なくとも1つのLEDを備えた照明ユニット

(57) 【要約】

【課題】 運転温度が変化する場合でも高い不変性を示し、白色に発光しかつ特に高い色再現及び高い効率を有する照明ユニットの提供

【解決手段】 光源として少なくとも1つのLEDを備え、このLEDが300~430nmの領域内での一次放射を発光し、このLEDの一次放射にさらされる蛍光体によって、この放射は完全により長波長の放射に変換され、この変換が少なくとも、495~540nmのピーク発光の波長を有する緑を発光しかつCe-活性化されたサイアロンの種類から由来する蛍光体を用いて行われ、前記のサイアロンは式 $M_p/2$ Si12-p-qAlp+qOqN16-q: Ce^3 +で表され、式中、MはCa 単独又はSrと組み合わせたCaを表し、qはO~2.5であり、pは1.5~3である照明ユニット



•

【特許請求の範囲】

【請求項1】 光源として少なくとも1つのLEDを備え、このLEDが300~430nm、特に380~420nmの領域内での一次放射を発光し、このLEDの一次放射にさらされる蛍光体によって、この放射は完全により長波長の放射に変換される照明ユニットにおいて、この変換が少なくとも、495~540nmのピーク発光の波長を有する緑を発光しかつCe-活性化されたサイアロンの種類から由来する蛍光体を用いて行われ、その際、前記のサイアロンは式 $M_p/2$ S i 12-p-q A 1p+q O q N 16-q : C e^{3+} で表され、前記式中、MはC a 単独又はS r と組み合わせたC a を表し、q は 0 ~ 2 . 5 であり、p は 1 . 5 ~ 3 であることを特徴とする、照明ユニット。

【請求項2】 Caが部分的(30モル%まで) Srに置き換えられている、請求項1記載の照明ユニット。

【請求項3】 q<1、特にq≤0.8及び/又はp=2.5~3が選択される、請求項1記載の照明ユニット。

【請求項4】 緑色蛍光体の平均粒度が 0.5~5μm 20 である、請求項1記載の照明ユニット。

【請求項5】 白色光を発生させるために一次発光される放射が $370\sim420$ nmの波長領域にあり、この一次発光される放射は、変換のために青($430\sim470$ nm)、緑($495\sim540$ nm)及び赤(特に $540\sim620$ nm)に最大発光を示す少なくとも3種の蛍光体にさらされる、請求項1記載の照明ユニット。

【請求項6】 他の赤色蛍光体がEuドーピングサイアロンである、請求項5記載の照明ユニット。

【請求項7】 有色光を発生させるために、一次発光さ 30 れる放射は $370\sim420$ nmのUV被長領域にあり、この一次発光される放射は、請求項1から4までのいずれか1つに記載された緑($495\sim540$ nm)に最大発光を示す1種の蛍光体にさらされる、請求項1記載の照明ユニット。

【請求項8】 緑色蛍光体の混合割合が約0.5~15%である、請求項5記載の照明ユニット。

【請求項9】 一次放射源として、短波長で放射する発光ダイオード、特にGa(In)Nをベースとする発光ダイオードを使用する、請求項1記載の照明ユニット。 【請求項10】 照明ユニットが発光変換ーLEDであり、この場合、蛍光体はチップと直接又は間接的に接触している、請求項1記載の照明ユニット。

【請求項11】 照明ユニットがLEDのフィールド (アレイ) である、請求項1記載の照明ユニット。

【請求項12】 少なくとも1種の蛍光体がLEDフィールドの前に取り付けられた光学装置上に設けられている、請求項11記載の照明ユニット。

【請求項13】 Ceドーピングサイアロンの種類からの蛍光体において、Ceドーピングサイアロンが式M

p/2 S i 12-p-q A l p+q O q N 16-q: C e ³⁺に従い、前記式中、MはC a 単独又は S r と組み合わせた C a を表し、 q は 0 ~ 0. 8 であり、 p は 1. 5 ~ 3 であることを特徴とする、 C e ドーピングサイアロンの種類からの蛍光体。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は請求項1の上位概念に記載された光源として少なくとも1つのLEDを備え た照明ユニットに関する。特に、UVを一次発光するLEDをベースとする可視又は白色領域で発光するLED に関する。

[0002]

【従来の技術】例えば白色光を放射する光源として少なくとも1つのLEDを備えた照明ユニットは、現在では主に約460nmで青色に発光するGa(In)N-LEDと、黄色に発光するYAG:Ce³+蛍光体との組み合わせによって実現されている(US 5998925及びEP 862794)。この場合、良好な色再現のためにWO-A 01/08453に記載されたような2種の異なる黄色一蛍光体が使用される。この場合、双方の蛍光体は、その構造が類似している場合であっても、しばしば異なる温度特性を示すことが問題である。公知の例は、黄色に発光するCe-ドープされたY-ガーネット(YAG:Ce)及びそれと比べてより長波長で発光する(Y,Gd)-ガーネットである。これは、運転温度が異なる場合に色座標の変動及び色再現の変化を引き起こす。

【0003】刊行物("On new rare-earth doped M-Si-AI-O-N materials" van Krevel著, TU Eindhoven 2000, ISBN 90-386-2711-4, 第11章)からは、その構造の省略形でサイアロン(α ーサイアロン)として表される、Ce、Eu又はTbでドープされていてもよい蛍光体材料の種類は公知である。Ceでドープする場合には、365nm又は254nmでの励起の際に515~540nmの領域での放射が達成される。

[0004]

【特許文献 1】US 5 998 925

【特許文献 2】EP 862 794

【特許文献 3】WO-A 01/08453

【非特許文献 1】 van Krevel著, "On new rare-earth d oped M-Si-Al-O-N materials" TU Eindhoven 2000, ISB N 90-386-2711-4, 第11章

[0005]

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、運転温度が変化する場合でも高い不変性を特徴とする、請求項1の上位概念に記載の光源として少なくとも1つのLEDを備えた照明ユニットを提供することである。もう一つの課題は、白色に発光しかつ特に高い色再現及び高い効率を有する照明ユニットを提供することである。

[0006]

【課題を解決するための手段】前記課題は、請求項1の 特徴部により解決される。特に有利な実施態様は、引用 形式請求項に記載されている。

【0007】本発明の場合に、LEDベースの照明ユニ ット用の蛍光体としてサイアロンが使用され、このサイ アロンは緑色に発光しかつCe活性化サイアロンの種類 から由来し、この場合、サイアロンは式Mp/2Si 12-p-q Alp+q Oq N16-q: Ce³⁺に従 い、前記式中、MはCa単独又はSrと組み合わせたC 10 aを表し、qは0~2.5であり、pは1.5~3であ る。有利に、pについて比較的高い値、つまりp=2. 5~3が選択され、qについて比較的低い値、つまりq =0~1、特に0.8が選択される。有利に、Caはカ チオンMに対して単独で使用される。

【0008】カチオンMの一部が置き換えられるCe割 合は、M-カチオンのO. 5~15%、有利に1~10 %、特に2~6%にあるのが好ましく、それにより発光 波長の特に正確な選択を行うことができ、かつ発光効率 を最適化することもできる。Ce含有量が増加すると、 一般にピーク発光がより長波長にずれることになる。

【0009】LED-ベースの照明ユニットとの関係に おいてこの蛍光体の特別な利点は、特に少なくとも1つ の他の蛍光体と組み合わせた場合に、高い効率、優れた 温度安定性(運転温度の変化に対する不感受性)及び発 光の意外に高い消去温度並びにそれにより達成可能な高 い色再現である。消去温度、つまり供給された熱により 発光が破壊される温度は、予め選択された測定領域(最 大140℃)の外にあるほど高い。

【0010】この種の蛍光体のもう一つの利点は、出発 30 材料(特にSi3N4)がすでに微細に分散した形で存 在することである。従って、この蛍光体はもはや粉砕す る必要はなく、それにより作業工程を節約しかつ有効性 を失うことはない。蛍光体の一般的な平均粒度は、0. 5~5μmである。それに対して、慣用の蛍光体、例え ばYAG: Ceは、注入樹脂中で分散を維持しかつ底部 に沈殿しないようにするために粉砕しなければならな い。この粉砕工程は頻繁に効率を損なってしまう。本発 明による蛍光体は、出発材料が微細な粒度であるにもか かわらず、良好な吸収を示す。

【0011】LEDのUV線を用いた励起により有色の 光源を発生させる他に、特にこの蛍光体を用いて白色光 が生じることは有利である。このことは、少なくとも3 種の蛍光体を使用して、一次光源としてUV放射するL EDの場合に生じる。

【0012】良好な色再現を示す白色光は、特にUV-LED (たとえば300~430nm、有利に380~ 420 n m での一次発光)、本発明による緑色蛍光体 (495~540nmの間の発光)及び骨色に発光する する蛍光体 (発光:560~620nm) の組み合わせ により生じる。

【0013】緑色蛍光体としてMp/2Si12-p-q $Al_{p+q}O_qN_{16-q}:Ce^{3+}$ が使用される。こ の場合、Ca単独又はSrと組み合わせたCaを表し、 Sr割合は30モル%より低いのが有利である。この緑 色蛍光体は優れた熱安定性を有し、かつLEDにとって 典型的であるように高温で優れた発光特性を示す:この 蛍光体は80℃まで測定精度の範囲内で発光の減少を示 さない。これに比べて、従来のガーネット蛍光体は80 ℃で発光の明らかに測定可能な減少を示す:この減少 は、(Y, Gd, Lu) 3 (Al, Ga) 5 O 1 2 系に おいて選択されたカチオンの組成に依存して5~30% にまでなることがある。

【0014】 Ceサイアロンの著しい利点は、熱い酸、 アルカリに対する優れた安定性並びに熱的及び機械的安 定性である。意想外に、このサイアロンはこの関連でア クチベーターイオンの発光の優れた温度-消光挙動を示 す従って、この化合物は、しばしば室温でより明るくか つ/又はより効率よく発光するが、その適用において温 度消光によって発光の損失を示すような蛍光体に対して 強力な競争相手になる。たとえば青緑色に発光するSr 4 A l 1 4 O 2 5 : E u 2 + は室温での約85%の量子 効率を有する。しかしながら100℃ではこの効率は約 60%に低下する。Eu2+でドープされたチオガレー トは、そのカチオン組成 (MGa2S4:Eu²⁺) に 依存して、全緑色領域で発光することができ、同様に2 0%~30%を損失する。黄色に発光するCe³⁺ドー プされたガーネットは、Gd:Y及びA1:Gaに依存 して比較的高い温度で、室温での効率の約10~30% を損失する。

【0015】白色混合は、UV発光LEDをベースと し、このCeードープされたサイアロンを青色蛍光体、 例えばBaMgAlioOi7:Eu2+ (BAM)、B a 5 S i O 4 (C 1, B r) 6: E u 2+, C a L a 2 S4: Ce³⁺又は (Ca, Sr, Ba) 5 (PO₄) 3 C 1: E u²⁺ (SCAP) と一緒に用いることによ り製造することもできる。他の成分は赤色蛍光体、たと えば (Y, La, Gd, Lu) 2O2S: Eu3+、S rS:Eu²⁺又はSr₂Si₅N₈:Eu²⁺であ

【0016】この色再現は必要な場合に、シフトされた 発光最大値を有する他の緑色蛍光体(たとえばEu-ド ープされたチオガレート又はSr-アルミネート)の添 加によりなお改善できる。他の実施態様は、Ceドープ されたサイアロンを、有色発光LEDの達成のために唯 一の蛍光体として使用することである。

【0017】Ce3+含有量に依存して、この材料の固 有色は、特に僅かな酸素含有量の場合に、ほとんど白色 蛍光体(発光:440~480nm)並びに赤色に発光 50 から青緑を経由して深緑である。優れた温度安定性及び

-3-

10

20

5

機械的安定性のために、このCe-サイアロンは、環境に優しい緑色顔料又は蛍光体として多様な用途のために特に適している。これは特に、Mが5~10%Сeに置き換えられている場合に該当する。

【0018】一般に、この量子効率は高ければそれだけ、qはより小さく、pはより大きく選択されている。特に、M=Ca、p=3及びq=0の蛍光体が有利である。

【0019】本発明による蛍光体がUV光の元で発光する光は、 $x\sim0$. 22/ $y\sim0$. 41の色座標を有する著しく不飽和の緑である。しかしながらこの発光は Ce^3 +含有量に依存する:この発光は Ce^3 +含有量が増加する場合に長波長ヘシフトする。

【0020】意想外に、この光学特性は、少なくとも僅 かな酸素含有量(酸素含有量5mo1%未満、有利に2 mo1%未満)及び高いカチオン含有量(p=1.5~ 3) の場合には文献に記載されたサイアロンとは異なっ ている。この試料は、しばしば白色~緑色がかった白色 であり、これは従って青色領域で吸光せず、かつ文献に 記載されていたものよりも明らかに短波長で発光する。 このことは、本発明による蛍光体が、UV-LED(又 は場合によりUVー適用)のために特に適しており、か つこの蛍光体は特に青色光の競合する吸光を示さないた め、比較的長波長のUV--次発光(380~420 n m)を選択できることを意味する。UV-発光がより長 波長で選択できればそれだけ、より低エネルギーにな り、かつこの発光がLEDを損傷することがより少なく なり、寿命が延長する。この有利な特性は、特に、式M p/2 Si12-p-q Alp+qOq N16-q: Ce 3+ (式中、MはCa単独又はSrと組み合わせたCa を表し、特にgは0~0.7であり、pは2.5~3で ある)による酸素含有量を有していないか又は僅かに有 する、つまり窒素に対して高くても5モル%まで含有す る特別な蛍光体が示す。

[0021]

【実施例】次に、本発明を複数の実施例を用いて詳細に 説明する。

【0022】GaInNーチップを一緒に備えた白色LEDでの使用のために、例えば米国特許第5998925号明細書に記載されたと同様の構造を使用する。この40種の白色光のための光源の構造を図1に例示的に示した。この光源は、第1及び第2の電気接続部2,3を備えた、ピーク発光波長400nmを有するInGaNタイプの半導体デバイス(チップ1)であり、これは光透過性基体容器8中で凹設部9の範囲内に埋め込まれている。接続部3の一方は、ボンディングワイヤ14を介してチップ1と接続されている。この凹設部は壁部17を有し、この壁部17はチップ1の一次放射線用のリフレクタとして用いられる。この凹設部9は注入材料5で充填されており、この注入材料5は主成分としてエポキシ50

注入樹脂(80~90質量%)及び蛍光体顔料6(15質量%未満)を含有する。他のわずかな成分は、特にメチルエーテル又はエアロジル(Aerosil)である。この蛍光体顔料はBAM、SrS及びサイアロンー顔料からなる混合物である。

【0023】図2では、照明ユニットとしての平板型照明20部分図を示す。この照明ユニットは、長方体の外部ケーシング22を接着した共通の支持体21からなる。その上側は共通のカバー23が設けられている。この長方体のケーシングは空所を有し、その空所内に個々の半導体デバイス24が取り付けられている。このデバイスは典型的な360nmのピーク発光を有するUV一放射する発光ダイオードである。白色光への変換は、図1に記載されたと同様に個々のLEDの注入樹脂内に直接置かれた変換層を用いて又はUV放射線の全てが当たる面に設置されている層25によって行われる。これには、ケーシングの壁部の内部にある表面、カバー及び底部が挙げられる。変換層25は3種の蛍光体からなり、この蛍光体は、本発明による蛍光体を利用して赤色、緑色及び青色のスペクトル領域で発光する。

【0024】サイアロンタイプのいくつかの蛍光体を表1にまとめた。これはCa1.5Si9Al3N16のタイプのCa-サイアロンであり、その際、2~8mo1%のカチオンCaの割合は、Ceに置き換えられている。この蛍光体の典型的な量子効率は、50~70%であり、この場合、わずかなCe-ドーピングの場合での497nmのピーク発光(max.Em.)が、より高いCe-ドーピングの場合に約508nmにシフトした。酸素不含のサイアロンのこのような特性は、冒頭で引用した文献において明らかにより長波長のピーク発光を示していたために特に意想外である。恐らく、この場合酸素含有量は著しい影響を有している。従って、本発明の場合には、Ce-サイアロンータイプの酸素不含の顔料が特許請求の範囲に記載されており、この顔料は495~510nmの範囲内のピーク発光を形成する。

【0025】図3~5は、波長の関数としての多様なサイアロンの発光及び反射特性を表す。

【0026】詳細には、図3aは400nmによる励起の際のサイアロンCa1.5Al3Si9N16:Ce3+(カチオンCaに関するCeの割合2.7mol%)(試験番号HU18A/01)の発光スペクトルを示す。この最大値は499nmであり、平均波長は517nmである。特別な試料の量子効率QEは、調製物の詳細に依存して、61~71%であった。反射率(図3b)は400nmで約R400=66%であり、360nmで約R360=57%である。このデータも表1に記載されている。

【0027】サイアロンHU18A/01の合成を次に 例示的に詳細に説明する。

io 【OO28】蛍光体粉末を髙温-固体反応により製造す

7

る。このために、高純度の出発材料 Ca3N2、AlN 及びSi3N4をモル比1. 44:3:9 で混合した。 Si3N4の粒度はd50=1. 6μ m、d10=0. 4μ m及びd90=3. 9μ mである。少量のCe2O3(又はたとえばCe=トリド)を、ドーピングの目的で添加し、この場合相応するモル量のCa3N2を添加した。これは、Ce2.7モル%の割合で実験式(Ca1.46Ce0.04)Al3Si9N16に相当した。 Ce2一緒にCe0.04)Al3Si9O0.045N15.97である。

【0029】個々の成分を良好に混合させた後、この粉末を約1700℃で約2h還元性の雰囲気(N2/H2)中で加熱し、かつ反応させて上記の化合物にした。

【0030】図4は400nmによる励起の際のサイアロンCa1.5Al3Si9N16:Ce³⁺(5%)(試験番号HU31/01)の発光スペクトルを示す。この最大値は498nmであり、平均波長は520nm 20である。量子効率QEは53%である。反射率(図4b)は400nmで約R400=55%であり、360nmで約R360=48%である。

【0031】図5は400nmによる励起の際のサイアロンCa1. 5Al3Si9N16:Ce³⁺ (8%)

(試験番号HU32/01) の発光スペクトル(図5 *

*a) を示す。この最大値は508nmであり、平均波長は523nmである。量子効率QEは45%である。反射率(図5b)は400nmで約R400=48%であり、360nmで約R360=40%である。

【0032】図6中では、量子効率を多様な蛍光体につ いての温度の関数として示した。緑色に発光する公知の チオガレートSrGa2S4:Eu (三角により表示し た曲線)は、典型的なサイアロン(菱形により表示した 曲線:この場合表1からのHU18A/01) と同等の 10 量子効率 (室温で100%に対して基準化して)を有す る。100%の値は、それぞれ絶対的に約66%の量子 効率に相当する。意外にも、チオガレートの量子効率 は、80℃~100℃の一般的な温度負荷のもとでLE Dの運転時に明らかに悪化するが、Ceドープされたサ イアロンー蛍光体はその量子効率をほとんど一定に維持 していた。つまりСеードープしたサイアロン蛍光体 は、一見して、室温では平均的な結果を提供するように 見えるが、これの発光変換LED(Lukoled)及び他の 温度負荷された照明ユニットについての特性は、それど ころか標準として使用されるYAG:Ceに匹敵する。 【0033】これは、発光変換LEDに、この場合、他 の温度安定性蛍光体、たとえばSrSと一緒の蛍光体ー 混合物に使用するために、Ceドープされたサイアロン が特に適していることを示す。

[0034]

【表 1 】

化合物	省略形	QE	R360	R400	Max. Em.	×	У
Ca _{1.5} Al ₃ Si ₉ N ₁₆ :Ce ³⁺ (2,7%)	HU18A/01	66	57	66	499	0,220	0,396
Ca _{1.5} Al ₃ SigN ₁₆ :Ce ³⁺ (5%)	HU31/01	53	48	55	498	0,237	0,422
Ca _{1.5} Al ₃ SigN ₁₆ :Ce ³⁺ (8%)	HU32/01	45	40	48	508	0,247	0,435
Ca1.5Al3SigN16:Ce3+ (2,7%)	HU18/01	61	55	67	497	0,225	0,397

【図面の簡単な説明】

【図1】白色光用の光源(LED)として用いる半導体 デバイスを表す

【図2】本発明による蛍光体を備えた照明ユニットを表 す

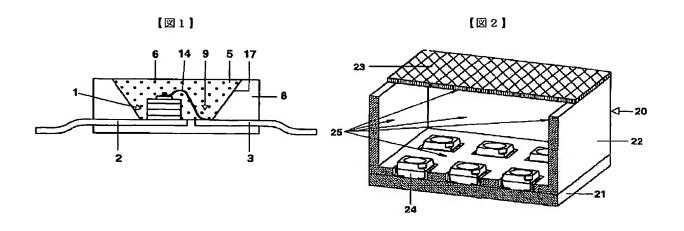
【図3】図3 a は本発明によるサイアロンー蛍光体の発 光スペクトルのグラフ、図3 b はサイアロンー蛍光体の 反射スペクトルのグラフを表す

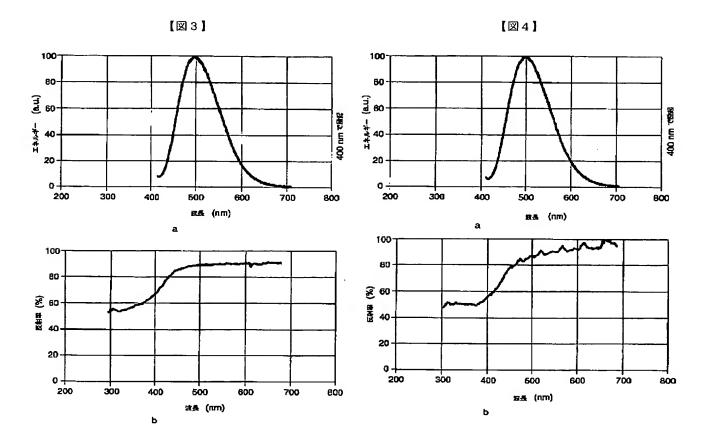
【図4】図4 a は本発明によるサイアロンー蛍光体の発 光スペクトルのグラフ、図4 b はサイアロンー蛍光体の 反射スペクトルのグラフを表す 【図5】図5aは本発明によるサイアロンー蛍光体の発 光スペクトルのグラフ、図5bはサイアロンー蛍光体の 反射スペクトルのグラフを表す

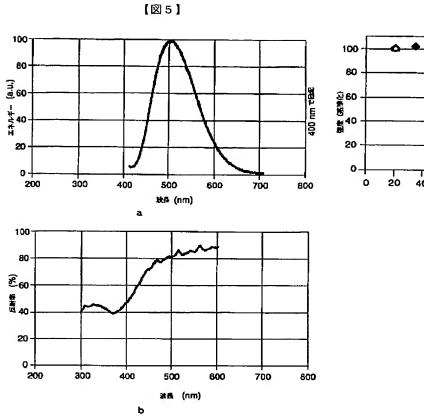
【図6】サイアロンHU18A/01の温度特性並びに チオガレートー蛍光体の温度特性を比較するグラフを表 す

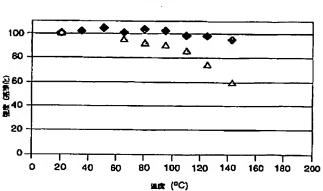
【符号の説明】

1 半導体デバイス、 2,3 電気接続部、 5 注入材料、 6 蛍光体、 8 基体容器、 9 凹設部、 14 ボンディングワイヤ、 17 壁部









[図6]

フロントページの続き

(51) Int. CI. 7

識別記号

HO1L 33/00 // F 2 1 Y 101:02

F 2 1 S 1/00

FΙ

テーマコード(参考)

1/02

E G

(72)発明者 ギュンター フーバー

ドイツ連邦共和国 シュローベンハウゼン

ライフアイゼンシュトラーセ 1

Fターム(参考) 4H001 CA02 XA07 XA08 XA13 XA14

XA20 XA38 YA58 YA63

5F041 AA11 CA34 CA40 DA19 DA46

DC07 DC22 EE25 FF11